## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-128932

(43) Date of publication of application: 09.05.2000

(51)Int.CI.

C08F210/02 CO8F 4/642 CO8J 5/18 C08L 23/08 //(C08F210/02 C08F232:08

(21)Application number: 10-305386

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

27.10.1998

(72)Inventor: IZEKI MASAKI

SUZUKI YASUAKI

# (54) ETHYLENE-BASED COPOLYMER, ITS PRODUCTION AND USE THEREOF (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene-based copolymer having excellent transparency, mechanical properties and viscoelasticity, to provide a method for producing the copolymer and to obtain a film, a sheet and a molding product having excellent transparency, mechanical properties and viscoelasticity.

SOLUTION: This ethylene-based copolymer comprises ethylene and at least one kind of a monomer to be subjected to an addition polymerization, containing a vinyl compound (A) represented by a structural formula CH2=CH-R containing a saturated hydrocarbon group R in which the steric parameter Es of the substituent group R is  $\geq -2.77$  and  $\leq -1.64$  and the steric parameter B1 of the substituted group R is ≥1.53 and ≤2.90. The ethylene-based copolymer has ≤119° C melting point (Tm) and the melt index MI (g/10 minutes) of the ethylene-based copolymer to the mol content (m) (mol%) of the vinyl compound (A) satisfying the equation 0.01≤ MI≤18+m1.4.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

12.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-128932 (P2000-128932A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコート*(参考)
C 0 8 F 210/02		C 0 8 F 210/02	4 F 0 7 1
4/642		4/642	4 J O O 2
C08J 5/18	CES	C 0 8 J 5/18 C F	ES 4J028
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 1 0 0
// (C 0 8 F 210/02			
(C O S I Z I O / O Z	審査請求	未請求 請求項の数8 OL (全	21 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平10-305386	(71) 出願人 000002093	
		住友化学工業株式会	社
(22)出顧日	平成10年10月27日(1998.10.27)		北浜4丁目5番33号
		(72)発明者 井関 優樹	MEDI T TILL O MOO.
	, .		
		<b>千葉県市原市姉崎海</b>	詳5の1 住友化学工
		業株式会社内	
		(72)発明者 鈴木 靖朗	
	,	千葉県市原市姉崎海	岸5の1  住友化学工
		業株式会社内	
		(74)代理人 100093285	•
	·	弁理士 久保山 隆	(外1名)
			最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体、その製造方法及びその用途

### (57)【要約】

【課題】 透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたエチレン系共重合体、その製造方法、及び、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたフィルム、シート、成形品を提供する。

【解決手段】 下記ピニル化合物 (A) を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーとエチレンとからなるエチレン系共重合体であって、該エチレン系共重合体の融点 (Tm) が119℃以下で、かつ該エチレン系共重合体のメルトインデックスMI (g/10分) とピニル化合物 (A) のモル含有量m (モル%) が下式 (1) の関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

ビニル化合物 (A): 飽和炭化水素基Rを含む構造式C  $H_2$ = CH-Rで表され、置換基Rの立体パラメータE sが-2.77以上-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB1が1.53以上2.90以下であるビニル化合物。

0.  $0.1 \le MI \le 1.8 + m^{1.4}$  式 (1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記ピニル化合物(A)を含む少なくとも 1種の付加重合性モノマーとエチレンとからなるエチレン系共重合体であって、該エチレン系共重合体の融点 (Tm)が119℃以下で、かつ該エチレン系共重合体のメルトインデックスMI(g/10分)とピニル化合物(A)のモル含有量m(モル%)が下式(1)の関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。ピニル化合物(A):飽和炭化水素基Rを含む構造式 $CH_2=CH-R$ で表され、置換基Rの立体パラメータEsが-2、77以上-1、64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB1が1、53以上2、90以下であるピニル化合物。

0.  $0.1 \le MI \le 1.8 + m^{1.4}$  式 (1)

【請求項2】エチレン系共重合体が、エチレンとビニル 化合物(A)とからなるエチレンービニル化合物二元共 重合体である請求項1記載のエチレン系共重合体。

【請求項3】エチレン系共重合体が、エチレン、ビニル化合物(A)及びビニル化合物(A)以外の付加重合性モノマーとからなるエチレンービニル化合物 - 付加重合性モノマー三元共重合体である請求項1記載のエチレン系共重合体。

【請求項4】ビニル化合物(A)がビニルシクロヘキサンである請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

【請求項5】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン 系共重合体が、インデニル形アニオン骨格、あるいは架 橋されたシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基 を有する遷移金属化合物を用いてなる触媒の存在下に製 造されることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方 法。

【請求項6】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン系共重合体が、下記一般式[I]で表される遷移金属錯体を用いてなる触媒の存在下に製造されることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

$$\begin{array}{c|c}
R^{5} & Cp^{1} & X^{1} \\
R^{5} & A & X^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{5} & R^{5} & Cp^{1} & X^{1} \\
R^{5} & R^{5} & X^{2}
\end{array}$$

(上記式[I]中、 $M^1$ は元素の周期律表の第 4 族の遷移 金属原子を示し、Aは元素の周期律表の第 1 6 族の原子を示し、Jは元素の周期律表の第 1 4 族の原子を示す。  $Cp^1$ はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アフルキルオキシ基、アリールオキシ基または 50

2

2置換アミノ基を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は任意に結合して環を形成してもよい。)

【請求項7】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン 系共重合体からなることを特徴とするフィルムまたはシート。

【請求項8】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン 系共重合体からなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンと特定の 立体パラメータを有する置換基を有するビニル化合物と からなるエチレン系共重合体、その製造方法及びその用 途に関する。

[0002]

【従来の技術】エチレン系重合体は汎用樹脂として多くの分野に多く用いられ、成形加工性とともに、例えば剛性、衝撃強度などの機械的性質や透明性などの優れた外観が要求される。エチレンの共重合成分としてプテンー1やヘキセンー1を使用する従来の線状低密度ポリエチレンについては、機械的性質を向上させるために高分子量化や低密度化が考えられるが、それぞれ加工時の押出しトルクの上昇による加工性の悪化や耐熱性の低下を招くため適当な方法とはいえず、機械的性質を向上させるには限界があった。

【0003】ところで、特異な粘弾性特性を有するエチレン系共重合体としては、エチレンの共重合成分としてスチレンや4ービニルシクロへキセンを使用したエチレン系共重合体が開示されている(特開平7-70223号公報)。しかし、エチレンースチレン共重合体は、その製造時に副生するポリスチレンを含むことから、衝撃強度の低下や透明性の悪化を招くため好ましくない。また、エチレンービニルシクロへキセン共重合体は、4ービニルシクロへキセンに由来する二重結合を多く含むために熱安定性が悪く、成形加工中のゲル化によるフィシュアイ発生などの問題を含んでいる。

【0004】一方、エチレンの共重合成分としてビニルシクロへキサンを使用するエチレン系共重合体が報告されている(PolymerScience(1991),33(11),2318)が、チーグラー・ナッタ触媒系の存在下に製造されるため組成分布が広く、機械的強度や透明性に優れるとは言いがたい。また、メタロセン触媒系の存在下に製造する報告もなされている(Polymer(1993),34(9),1941/PolymerScienceUSSR(1990),32(9),1868)が、分子量が極めて低く、機械的強度が実用的に満足できるレベルにあるとは言いがたい。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透明 性、機械的性質及び粘弾性に優れたエチレン系共重合

体、その製造方法、及び、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたフィルム、シート、成形品を提供することにある。

### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、エチレン系共重合体の透明性及び機械的強度、あるいは粘弾性の発現機構について鋭意研究してきた結果、特定の立体パラメータを持つ置換基を有するピニル化合物を共重合成分とするエチレン系共重合体、その製造方法及びその用途が本発明の目的を達することを見出し、本発明を完成 10 させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記ビニル化合物 (A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーとエチレンとからなるエチレン系共重合体であって、該エチレン系共重合体の融点 (Tm)が119℃以下で、かつ該エチレン系共重合体のメルトインデックスMI(g/10分)とビニル化合物 (A)のモル含有量m (モル%)が下式 (1)の関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体である。ビニル化合物 (A):飽和炭化水素基Rを含む構造式 $CH_2=CH-R$ で表され、置換基Rの立体パラメータEsが-2.77以上-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB1が1.53以上2.90以下であるビニル化合物。

0.01≦MI≦18+ml.4 式(1) また、本発明は、上記エチレン系共重合体が、インデニル形アニオン骨格、あるいは架橋されたシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を用いてなる触媒の存在下に製造されることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法である。また、本発明は、上記エチレン系共重合体からなることを特徴とするフィルムまたはシートである。また、本発明は、上記エチレン系共重合体からなることを特徴とする成形品である。以下、本発明を詳細に説明する。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明のエチレン系共重合体は、 エチレンと上記ビニル化合物(A)を含む少なくとも1 種の付加重合性モノマーとからなるエチレン系共重合体 である。さらに、本発明のエチレン系共重合体は、エチ レンとビニル化合物(A)とからなるエチレンービニル 化合物二元共重合体;エチレン、ビニル化合物(A)及 40 びピニル化合物(A)以外の付加重合性モノマーとから なるエチレンービニル化合物ー付加重合性モノマー三元 共重合体が好ましい。本発明のエチレン系共重合体の共 重合成分として用いられるビニル化合物 (A) は、特定 の範囲の立体パラメータがEs及びB1の飽和炭化水素 基Rを有する $CH_2 = CH - R$ で表されるビニル化合物 である。ここでいう立体パラメータEs及びB1は、置 換基の立体的嵩高さを表すパラメータであり、文献 (C. Hansch and A. Leo: "Explo ring QSAR Fundamentals and

4

Applications in Chemistry a nd Biology" Chapter 3 (ACSPr ofessional Reference Book, Wasington, DC (1995)) に示されてい る値を用いた。置換基の厚みと幅それぞれについての値 が知られている場合は、その平均値を用いた。立体パラ メータEsは-2.77以上-1.64以下、好ましく は-2. 37以上-1. 71以下、より好ましくは-2. 22以上-1. 75以下であり、かつ置換基Rの立 体パラメータB1は1.53以上2.90以下、好まし くは1.70以上2.50以下である。立体パラメータ Esが-2. 77未満の飽和炭化水素基Rを有するビニ ル化合物(A)の場合、エチレンとの共重合体を形成し 得ない、または形成することが実質上極めて困難であ り、また-1.64より大きい場合、共重合体の衝撃強 度の向上がほとんど認められないので好ましくない。立 体パラメータEsが-2.77以上-1.64以下の範 囲であっても、立体パラメータB1が1.53未満の飽 和炭化水素基Rを有するビニル化合物(A)の場合、共 重合体の衝撃強度の向上がほとんど認められない。ま た、立体パラメータB1が2.90より大きい場合、エ チレンとの共重合体を形成し得ない、または形成するこ とが実質上極めて困難であるので好ましくない。

【0009】本発明のエチレン系共重合体の共重合成分として用いられるビニル化合物(A)の飽和炭化水素基Rとしては、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、イソプロピル基、イソプチル基、2,2ージメチルプロピル基等が挙げられ、対応するビニル化合物(A)としては、例えばビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、3ーメチルプテンー1、3ーメチルペンテンー1等が挙げられ、これらの中でも特にビニルシクロヘキサンが好ましい。

【0010】本発明のエチレン系共重合体の共重合成分として、ビニル化合物(A)以外の付加重合性モノマーを用いる場合、該付加重合性モノマーとしては、例えば炭素数  $3\sim20$  の $\alpha$  - オレフィン、または炭素数  $4\sim2$  0のジオレフィンが挙げられ、具体的にはプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ペキセン、1 - ペプテン、1 - オクテン、1 - ボース・1 - ベース・1 - ベース・1 - ベース・1 - ベース・1 - ベース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ベース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ボース・1 - ベース・1 - ベース・1

【0011】本発明のエチレン系共重合体の融点(Tm)は119 C以下、好ましくは下記式(2)を満たす温度、より好ましくは式(3)を満たす温度である。ここでいう融点(Tm)は、パーキンエルマー社製の示差

走査型熱量計DSC-7型装置を用い、試料10 mgを アルミパンに詰めて150℃で2分間保持した後に5℃/分で40℃まで降温し、40℃で2分間保持した後に5℃/分で150℃まで昇温した時に測定される融解ピーク温度をいう。また、mはビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーのモル含有量(単位:モル%)であり、算出方法の詳細については後述する。

Tm $\leq$ 119-0.02×m<sup>2</sup> 式(2) Tm $\leq$ 119-0.08×m<sup>2</sup> 式(3)

融点 (Tm) が119℃より大きい場合、結晶化度が高い、あるいは組成分布が広いために、透明性が悪化し、衝撃強度が低下するため好ましくない。

【0012】本発明のエチレン系共重合体は、ビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーのモル含有量m(モル%)が増すに従ってその衝撃強度や透明性が向上し、あるいは粘弾性が増すため、モル合有量mが増すに従って分子量が低下してもその効果は十分に保持される。また、付加重合触媒を用いてエチレン系共重合体を製造する際、エチレン以外の付加重合性モンペーのモル含有量が増すに従って該共重合体の分子量が減少しメルトインデックスMIは増大することが一般に知られている。従って、本発明のエチレン系共重合体は、メルトインデックスMIが式(1)を満たすものであり、好ましくは式(4)を満たすもの、より好ましくは式(5)を満たすものである。ここでいうメルトインデックスMIは、JIS-K-6760-1971に基づいて測定される。

- 0.  $0.1 \le MI \le 1.8 + m^{1.4}$  式 (1)
- 0.  $0.5 \le MI \le 1.7 + m^{1.2}$  式 (4)
- 0.  $1.0 \le MI \le 1.5 + m$  式 (5)

式(1)の右側の不等式を満たさない場合、衝撃強度や 透明性が著しく低下するため好ましくなく、左側の不等 式を満たさない場合、溶融粘度が高く押出し加工が極め て困難になるため好ましくない。

【0013】本発明のエチレン系共重合体を構成する、ビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーのモル含有量m(モル%)は、好ましくは0.  $8\sim6$ 0モル%、より好ましくは $1\sim4$ 0モル%、さらに好ましくは $1\sim2$ 0モル%、最も好ましくは $1\sim1$ 5モル%である。モル含有量mが0.  $8\sim2$ 0モル%の範囲において衝撃強度および透明性が際立って優れ、10~60モル%の範囲において粘弾性の効果が顕著である。

【0014】本発明のエチレン系共重合体を構成するビニル化合物 (A) のモル含有量 $m_A$ と、ビニル化合物 (A) を含む付加重合性モノマーのモル含有量mの比 ( $m_A$ /m) は、好ましくは $0.05\sim1.0$ 、より好ましくは $0.10\sim1.0$ 、最も好ましくは $0.15\sim1.0$ である。

6

【0015】本発明のエチレン系共重合体の分子量分布  $Mw/Mnは、好ましくは<math>1.5\sim5.0$ 、より好ましくは $1.6\sim3.5$ 、最も好ましくは $1.6\sim2.5$ である。ここでいう子量分布Mw/Mnは、下記の条件で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量Mwを数平均分子量Mnで除した分子量Mw0か。

- (1) 装置:Waters社製 Waters150C
- (2) 分離カラム: TOSOH TSKgelGMH~ HT
- (3) 測定温度:145℃
- (4) キャリア: オルトジクロロベンゼン
- (5) 流量: 1. 0mL/min
- (6) 注入量: 500 µ L

【0016】本発明のエチレン系共重合体は、遷移金属 化合物を含む触媒、特にインデニル形アニオン骨格、あ るいは架橋されたシクロペンタジエン形アニオン骨格を 有する配位子を有する遷移金属化合物を用いてなる触媒 の存在下に製造されるものが好ましい。シクロペンタジ エン形アニオン骨格としては、例えば  $n^5$  ーシクロペン タジエニル基、 $\eta^5$  -メチルシクロペンタジエニル基、  $\eta^5$  -ジメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  -トリメ チルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$  -エチルシクロペン タジエニル基、 $\eta^5 - n - プロピルシクロペンタジエニ$ ル基、 $\eta^5$  -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 $\eta$ 5 - n - ブチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup> - ペンタ メチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。インデニ ル形アニオン骨格としては、例えば  $n^5$  ーインデニル 基、 $\eta^5$  -メチルインデニル基、 $\eta^5$  -ジメチルインデ ニル基、 $n^5$  -エチルインデニル基、 $n^5$  -n-プロピ ルインデニル基、 $\eta^5$  -イソプロピルインデニル基、 $\eta$ 5-n-ブチルインデニル基、 $\eta^5-4,5,6,7-$ テ トラヒドロインデニル基、 $\eta^5$  - フルオレニル基、 $\eta^5$ -メチルフルオレニル基、 $n^5$  -ジメチルフルオレニル 基などが挙げられる。

【0017】該遷移金属化合物はいわゆるメタロセン系化合物であり、通常、一般式MLaXn-a(式中、Mは元素の周期率表の第4族又はランタナイド系列の遷移金属原子である。Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基又はヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも一つはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。ふつう複数のLは互いに架橋しているが、特にLがインデニル形アニオン骨格の場合は架橋していなくてもよい。Xはハロゲン原子、水素又は炭素数1~20の炭化水素基である。nは遷移金属原子の原子価を表し、aは0<a≤nなる整数である。)で表され、単独または2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0018】上記一般式 MLaXn-a で表されるメタロセン系化合物の内、Mがジルコニウムである化合物の具体例としては、例えば、エチレンピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンピス(シ

クロペンタジエニル) ジルコニウムジプロマイド、エチ レンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチ ル、エチレンビス (メチルシクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロライド、エチレンピス (ペンタメチルシ クロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソ プロピリデンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウ ムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジク ロライド、ビス (インデニル) ジルコニウムジブロマイ ド、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウ ムジクロライド、ピス(4,5,6,7-テトラヒドロイ ンデニル)ジルコニウムジプロマイド、ビス(4,5, 6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチ ル、ピス(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、 ビス(フルオレニル)ジルコニウムジブロマイド、ビス (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、エチレンピス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビ ス(インデニル)ジルコニウムジブロマイド、エチレン ピス(インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビ ス (4,5,6,7ーテトラヒドロインデニル) ジルコニ ウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジ エニルーフルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジ メチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニ ウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニ ル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンピス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウ ムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエ ニルーフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフ ェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロ ライド、シクロペンタジエニルジメチルアミノジルコニ ウムジクロライド、シクロペンタジエニルフェノキシジ ルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(tertープ チルアミノ)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジ ルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチ ルアミノ) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジル コニウムジクロライド等が挙げられる。遷移金属原子M として、ジルコニウム以外にも、チタン、ハフニウム等 に置き替えたメタロセン系化合物も例示することができ る。ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロ ライド、ビス(tertープチルシクロペンタジエニル)ジ 40 ルコニウムジクロライドは、低分子量のエチレン系共重 合体を与えるため好ましくない。

[0019]

$$\begin{array}{c}
R^{5} \\
R^{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Cp^{1} \\
M^{1} \\
X^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{4} \\
R^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
R^{2}
\end{array}$$

8

また、本発明のエチレン系重合体は、上記一般式 MLa Xn-a で表されるメタロセン系化合物の中で、特に上記一般式[I] (上記式[I] 中、 $M^I$  は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、A は元素の周期律表の第16族の原子を示し、I は元素の周期律表の第14族の原子を示す。 $Cp^I$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。 $X^I$ 、 $X^2$ 、 $R^I$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および $R^6$  はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または2 置換アミノ基を示す。 $R^I$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および $R^6$  は任意に結合して環を形成してもよい。)で示される遷移金属錯体を用いてなる触媒の存在下に製造されることがより好ましい。

【0020】一般式 [I] において、M<sup>1</sup>で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第4族の遷移金属元素を示し、例えばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。好ましくはチタニウム原子またはジルコニウム原子である。

【0021】置換基Cplとして示されるシクロペンタ ジエン形アニオン骨格を有する基としては、例えば n5 -(置換)シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -(置換)イ ンデニル基、 $\eta^{5}$ -(置換)フルオレニル基などであ る。具体的には、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -ジメチルシクロ ペンタジエニル基、 $\eta^5$ -トリメチルシクロペンタジエ ニル基、 $\eta^5$ -テトラメチルシクロペンタジエニル基、  $\eta^{5}$ -エチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^{5}$ -n-プロピ ルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-イソプロピルシクロ ペンタジエニル基、 $\eta^5 - n -$ ブチルシクロペンタジエ ニル基、 $\eta^5$ -sec-ブチルシクロペンタジエニル 基、 $\eta^{5}$ -tert-プチルシクロペンタジエニル基、  $\eta^{5}$ -n-ペンチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^{5}$ -ネオ ペンチルシクロペンタジエニル基、 $n^5-n-$ ヘキシル シクロペンタジエニル基、 $n^5-n-オクチルシクロペ$ ンタジエニル基、 $n^5$ -フェニルシクロペンタジエニル 基、 $\eta^5$ -ナフチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -トリ メチルシリルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -トリエチ ルシリルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -tertーブ チルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -イ ンデニル基、 $\eta^5$ -メチルインデニル基、 $\eta^5$ -ジメチル インデニル基、 $\eta^5$ -エチルインデニル基、 $\eta^5$ -n-プ ロピルインデニル基、η<sup>5</sup>-イソプロピルインデニル 基、 $\eta^5 - n -$ ブチルインデニル基、 $\eta^5 - s e c -$ ブチ ルインデニル基、 $\eta^5$ -tert-ブチルインデニル 基、 $\eta^5 - \eta^5 -$ ルインデニル基、 $\eta^{5}-n-$ ヘキシルインデニル基、 $\eta^{5}$ -n-オクチルインデニル基、 $n^5-n-$ デシルインデ ニル基、 $\eta^5$ -フェニルインデニル基、 $\eta^5$ -メチルフェ

ニルインデニル基、 $\eta^5$ -ナフチルインデニル基、 $\eta^5$ -トリメチルシリルインデニル基、 η<sup>5</sup>-トリエチルシリ ルインデニル基、 $\eta^5$ -tert-プチルジメチルシリ ルインデニル基、 $\eta^5$ -テトラヒドロインデニル基、 $\eta^5$ -フルオレニル基、 $\eta^5-$ メチルフルオレニル基、 $\eta^5-$ ジメチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -エチルフルオレニル 基、 $\eta^5$ -ジエチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -n-プロピル フルオレニル基、 $\eta^5 - \mathcal{V} - \mathbf{n} - \mathcal{J}$ ロピルフルオレニル 基、 $n^5$ -イソプロピルフルオレニル基、 $n^5$ -ジイソプ ロピルフルオレニル基、 $\eta^5 - n - \mathcal{I}$ チルフルオレニル 基、 $n^5$ -sec-ブチルフルオレニル基、 $n^5$ -ter t-プチルフルオレニル基、 $n^5-$ ジーn-プチルフル オレニル基、 $n^5$ -ジ-sec-ブチルフルオレニル 基、 $\eta^5$ -ジーtert-プチルフルオレニル基、 $\eta^5$ n-ペンチルフルオレニル基、 $\eta^5-$ ネオペンチルフル オレニル基、 $\eta^5-n-\Lambda$ キシルフルオレニル基、 $\eta^5$ n-オクチルフルオレニル基、 $n^5-$ n-デシルフルオ レニル基、 $\eta^{5}-n-$ ドデシルフルオレニル基、 $\eta^{5}-$ フ ェニルフルオレニル基、 n<sup>5</sup>-ジ-フェニルフルオレニ ル基、 $\eta^5$ -メチルフェニルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ナフ チルフルオレニル基、 $n^5$ -トリメチルシリルフルオレ ニル基、 η <sup>5</sup> – ビス – トリメチルシリルフルオレニル 基、 $\eta^5$ -トリエチルシリルフルオレニル基、 $\eta^5$ - t e rtープチルジメチルシリルフルオレニル基などが挙げ られ、好ましくは $\eta^5$ -シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル基、 $n^5$ -tert-プチ ルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -テトラメチルシクロ ペンタジエニル基、 $n^5-$ インデニル基、または $n^5-$ フ ルオレニル基である。一般式[I]において、Aとして示 される元素の周期律表の第16族の原子としては、例え ば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられ、好 ましくは酸素原子である。

【0022】一般式[I]において、Jとして示される元素の周期律表の第14族の原子としては、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられ、好ましくは炭素原子またはケイ素原子である。

【0023】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、R5または $R^6$ におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは40塩素原子である。

[0024] 置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、R 5または $R^6$ におけるアルキル基としては、炭素原子数 1  $\sim$  20のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プチル基、s e c - プチル基、t e r t - プチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、r ミル基、r - ペートデシル基、r - ペンタデシル基、r - エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、r

10

ertーブチル基またはアミル基である。

【0025】これらのアルキル基はいずれも、フッ素原 子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原 子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された 炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばフル オロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチ ル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロ メチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリブ ロモメチル基、ヨードメチル基、ジョードメチル基、ト リヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチ ル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル 基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロ ロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル 基、ペンタクロロエチル基、プロモエチル基、ジプロモ エチル基、トリプロモエチル基、テトラプロモエチル 基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、 パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パー フルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフ ルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パー フルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パーク ロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキ シル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル 基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル 基、パープロモプロピル基、パープロモブチル基、パー プロモペンチル基、パープロモヘキシル基、パープロモ オクチル基、パープロモドデシル基、パープロモペンタ デシル基、パープロモエイコシル基などが挙げられる。 またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エト キシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリール オキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキ シ基などで一部が置換されていてもよい。

【0026】置換基X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R 5またはR<sup>6</sup>におけるアラルキル基としては、炭素原子数 7~20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル 基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフ ェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、 (2, 3-ジメチルフェニル) メチル基、(2, 4-ジ メチルフェニル) メチル基、(2,5-ジメチルフェニ ル) メチル基、(2,6-ジメチルフェニル) メチル 基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(3,5 -ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメ チルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフ ェニル) メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニ ル) メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル) メ チル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル 基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル 基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル 基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル 基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェ ニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、

(イソプロピルフェニル) メチル基、(n-ブチルフェ ニル)メチル基、(sec‐ブチルフェニル)メチル 基、(tert‐ブチルフェニル)メチル基、(n‐ペ ンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル) メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル) メチル基、 (n-デシルフェニル) メチル基、 (n-ド デシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニ ル) メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチ ル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基であ る。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素 原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メト キシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基な どのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのア ラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。 【0027】置換基X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R 5またはR<sup>6</sup>におけるアリール基としては、炭素原子数 6 ~20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、2 -トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キ シリル基、2、4-キシリル基、2、5-キシリル基、 2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キ シリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2, 3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチ ルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、 3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチ ルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル 基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブ チルフェニル基、sec‐ブチルフェニル基、tert -ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペ ンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オク チルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシル フェニル基、nーテトラデシルフェニル基、ナフチル 基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましはフ ェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素 原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン 原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェ ノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ 基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されてい 40 てもよい。

【0028】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、R5または $R^6$ における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プチル基、sec-プチル基、tert-プチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ペキシル基、シクロペキシル基などの炭素原子数 $1\sim10$ のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数 $1\sim20$ の置換シリル基として

12

は、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニル シリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、 ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリ ル基などの炭素原子数2~20の2置換シリル基、トリ メチルシリル基、トリエチルシリル基、トリーnープロ ピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリーn-ブチルシリル基、トリーsecーブチルシリル基、トリ -tert-ブチルシリル基、トリーイソプチルシリル 基、tert-プチルージメチルシリル基、トリーn-10 ペンチルシリル基、トリーn-ヘキシルシリル基、トリ シクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの 炭素原子数3~20の3置換シリル基などが挙げられ、 好ましくはトリメチルシリル基、tert‐ブチルジメ チルシリル基、またはトリフェニルシリル基である。こ れらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ 素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲ ン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フ ェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキ シ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されて 20 いてもよい。

【0029】置換基 $X^I$ 、 $X^2$ 、 $R^I$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ におけるアルコキシ基としては、炭素原子数  $1\sim20$ のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-プトキシ基、n-プトキシ基、n-ペントキシ基、n-ペントキシ基、n-ペントキシ基、n-ペントキシ基、n-ペントキシ基、n-ペントキシ基、n-ペントギシ基、n-ペンクデソキシ基、n-イコソキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、またはt-プトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ョウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0030】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、R5または $R^6$ におけるアラルキルオキシ基が好まして、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メトキシ基、

(3, 4, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、

(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メトキシ 基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メトキ シ基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メト キシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチ ルフェニル) メトキシ基、(n - プロピルフェニル)メ トキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n ープチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェ ニル)メトキシ基、(tert‐プチルフェニル)メト キシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n- 10 オクチルフェニル) メトキシ基、(n-デシルフェニ ル) メトキシ基、 (n-テトラデシルフェニル) メトキ シ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基 などが挙げられ、より好ましくはベンジルオキシ基であ る。これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原 子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原 子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノ キシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基 などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていて

【0031】置換基X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R 5またはR<sup>6</sup>におけるアリールオキシ基としては、炭素原 子数6~20のアリールオキシ基が好ましく、例えばフ ェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェ ノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,3-ジメチル フェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5 -ジメチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ 基、3、4-ジメチルフェノキシ基、3、5-ジメチル フェノキシ基、2、3、4-トリメチルフェノキシ基、 2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-ト 30 リメチルフェノキシ基、2,4,5-トリメチルフェノ キシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テ トラメチルフェノキシ基、2,3,4,6-テトラメチ ルフェノキシ基、2、3、5、6-テトラメチルフェノ キシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ 基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキ シ基、n-プチルフェノキシ基、sec-プチルフェノ キシ基、tert‐ブチルフェノキシ基、n‐ヘキシル フェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシル 40 フェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフト キシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。これら のアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原 子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキ シ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基など のアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラ ルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0032】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、R5または $R^6$ における2置換アミノ基とは2つの炭化水素基と  $E^6$  基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基と  $E^6$  50

14

しては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、 イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t ertープチル基、イソプチル基、nーペンチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~ 10のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数6~1 0のアリール基、炭素原子数7~10のアラルキル基な どが挙げられる。かかる炭素原子数1~10の炭化水素 基で置換された2置換アミノ基としては、例えばジメチ ルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジーn-プロピルアミ ノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジーn-ブチルアミノ 基、ジーsec-プチルアミノ基、ジーtert-プチ ルアミノ基、ジーイソブチルアミノ基、tertープチ ルイソプロピルアミノ基、ジーn-ヘキシルアミノ基、 ジーnーオクチルアミノ基、ジーnーデシルアミノ基、 ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、 ビスーtertープチルジメチルシリルアミノ基などが 挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、またはジエチ ルアミノ基である。

【0033】置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および  $R^6$ は、任意に結合して環を形成していてもよい。

【0034】好ましくはR<sup>1</sup>は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または置換シリル基である。

【0035】好ましくは $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立 にハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキ シ基、アリールオキシ基または2置換アミノ基であり、 さらに好ましくはハロゲン原子である。

【0036】式[I]で表される遷移金属錯体の具体例としては、例えばメチレン(シクロペンタジエニル)

(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-t ertーブチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、メチレン(シクロペンタジエニル) (3-ter t-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3 -フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert -ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタ ジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(シク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メト キシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチ レン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル -5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ

[0037] メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー2-フェノキシ) チタニウム

ジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニ

ル) (3-tert-プチル-5-メチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチルシク ロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペン タジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-ト リメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、メチレン (メチルシクロペンタジエ = 1ェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (メチル シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 【0038】メチレン(tertーブチルシクロペンタ ジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタ ニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(tert -ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ 20 イド、メチレン(tert-プチルシクロペンタジエニ ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、メチレン(tertープチルシクロペンタジ エニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ チレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3 -トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、メチレン(tertープチルシ クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メ トキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ チレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3 -tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、

【0039】メチレン(テトラメチルシクロペンタジエ ニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタ ジエニル) (3-tert-プチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレ 40 ン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレ ン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-ter t-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチル シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル~2~フェノキシ)チタニウムジクロライド、メ チレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t ertープチルー5-メトキシー2-フェノキシ) チタ ニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペ 50 16

ンタジエニル) (3 - t e r t - プチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0040】メチレン(トリメチルシリルシクロペンタ ジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタ ニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチ ルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニ ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジ エニル) (3-tert-プチルジメチルシリル-5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メ チレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3 -トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシ クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メ トキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ チレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3 -tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、

【0041】メチレン(フルオレニル)(3,5-ジメ チルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチ レン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フ ェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(フルオ レニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン(フルオ レニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、メチレン(フルオレニル)(3-ter t-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、メチレン(フルオレニ ル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニ ル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレ (3 - t e r t - プチル - 5 - クロロ - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0042】 イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(<math>3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(<math>3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シロペンタジエニル)(<math>3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)

(3-k) メチルシリル-5- メチル-2- フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3- tert-ブチル-5- メトキシ-2- フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3- tert-ブチル-5- クロロ-2- フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0043】イソプロピリデン(メチルシクロペンタジ エニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニ ウムジクロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペ ンタジエニル) (3-tert-プチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(メチ ルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5 -メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3 -フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピ リデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチ 20 ルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジ クロライド、イソプロピリデン(メチルシクロペンタジ エニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メトキシ - 2 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデ ン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ チルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、

【0044】イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert- ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert- ブチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(2-フェノキシ)チタニウムジクロペンタジエニル)

(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピ 40 リデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0045】イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)

18

チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメ チルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピ リデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t ertーブチルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチルシ クロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(テト ラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ ルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタ ニウムジクロライド、イソプロピリデン(テトラメチル シクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イ ソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル) シ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テト ラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ ルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、

【0046】 イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-7 プルー2-7 エーカン チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-7 エーブチルー5- メチルー2- フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3- フェニルー2- フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル)

(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0047】イソプロピリデン(フルオレニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(<math>3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)(3-tert-3プロピリデン(フルオレニル)チタニ

ウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、イソプロピリデン(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-クロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0048】ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニ ル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエ 10 (3-tert-プチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペン タジエニル)(3-tert-プチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ チレン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ レン(シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル ジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタ ジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2- 20 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ レン(シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル -5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-プチル-5-クロロ-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、

【0049】ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタ ジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタ ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(メチルシク ロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ ルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニ ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジフェニルメチレン(メチルシクロペンタジ エニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ フェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3 ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チ 40 タニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシ クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メ トキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ フェニルメチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3 -tert- $\overline{J}$  $\overline{$ タニウムジクロライド、

[0050] ジフェニルメチレン(tert-プチルシ クロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノ キシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-te 50 20

rt-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジフェニルメチレン(tert-ブチルシクロペン タジエニル) (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ チレン(tert-プチルシクロペンタジエニル)(3 -フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジフェニルメチレン(tert-プチルシクロペン タジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジフェニルメチレン(tert-ブチルシクロペン タジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ チレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3  $- t e r t - \vec{J} + \vec{$ チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (ter tープチルシクロペンタジエニル) (3-tertープ . チルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、

【0051】ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロ ペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テ トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ チルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフ ェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)  $(3 - t e r t - \vec{j} + \vec{j} +$ シ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テ トラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2) -フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ チレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t ertープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチ ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ クロライド、ジフェニルメチレン(テトラメチルシクロ ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェ ニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) シ) チタニウムジクロライド、

【0052】ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペン

9ジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-メトキシー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0053】ジフェニルメチレン(フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3tertープチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル)(3-t ertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタニ ウムジクロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニ ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジフェニルメチレン(フルオレニル) (3- 20 tertープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フ ェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ ン(フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェ ニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル -5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-te rtープチルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムを ジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジ クロライドをジブロミド、ジアイオダイド、ビス(ジメ チルアミド)、ピス(ジエチルアミド)、ジーnープト キシド、またはジイソプロポキシドに変更した化合物、 (シクロペンタジエニル)を(ジメチルシクロペンタジ エニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n -プチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチル ジメチルシリルシクロペンタジエニル)、または(イン デニル)に変更した化合物、(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)を(2-フェノキシ)、(3-メチル-2 -7x/+2) 、 (3, 5-9-tert-7+2)-フェノキシ)、(3-フェニル-5-メチル-2-フ ェノキシ)、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)、または(3-トリメチルシリル-2 -フェノキシ)に変更した化合物などといった一般式 [1] における」が炭素原子である遷移金属錯体ならび

【0054】ジメチルシリル(シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチル シリル(シクロペンタジエニル)(3-メチル-2-フ ェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル

に、

(シクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フ ェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-プチル-2)-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリ ル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニル)(3,5 ージーtertープチルー2ーフェノキシ) チタニウム ジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニ ル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタ ジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5 -メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (5-メチル -3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、ジメチルシリル(シクロペンタジエニ ル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(シ クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-ク ロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (シクロペンタジエニル) (3,5-ジアミ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 【0055】ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエ ニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-メ チルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジメチルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3tertープチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエニ ル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチ ルシクロペンタジエニル) (3,5-ジ-tert-ブ チルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチ ルー3-フェニルー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジエニ ル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル -3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、ジメチルシリル(メチルシクロペンタジ エニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチ ルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジク

ロライド、

【0056】ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタ ジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタジエニ ル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタジエ ニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(nープチルシクロペ ンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブ チルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチル- 10 5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタジエニ ル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n-ブ チルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニ ルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル (n-ブチルシクロペンタジエニル) (3-t ertープチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n ープチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-ト 20 リメチルシリルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタジエニ ル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (n ープチルシクロペンタジエニル) (3-tert-プチ ルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジメチルシリル(n-ブチルシクロペンタジエニ ル) (3,5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、

【0057】ジメチルシリル(tert-ブチルシクロ ペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(tert-ブチルシクロペン タジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(tert-プチルシ クロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(te rtープチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル(tertーブチルシクロペンタジエニ (3 - t e r t - プチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (te rtープチルシクロペンタジエニル) (3,5-ジ-t ertープチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジメチルシリル(tertープチルシクロペンタ ジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (ter tープチルシクロペンタジエニル) (3-tertーブ チルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、ジメチルシリル (tertーブ チルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメ 24

【0058】ジメチルシリル(テトラメチルシクロペン タジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニ ル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジ エニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシク ロペンタジエニル) (3-tert-プチル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テ トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ チルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロ ライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジ エニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テト ラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フ ェニルー2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジ メチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシ リル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(5-メチ ルー3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウ ムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロ ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキ シー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3tertープチルー5ークロロー2ーフェノキシ) チタ ニウムジクロライド、、ジメチルシリル(テトラメチル シクロペンタジエニル) (3,5-ジアミル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、

【0059】ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(2-7ェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-メチルー2-7ェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチルー2-7ェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルー2-7ェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシリル(トリメチルシリル(3-tert-ブチルー2-7ェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(3-tert-ブチルー3-メチルシリル(トリ

メチルシリルシクロペンタジエニル) (3,5-ジ-t ertープチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロラ イド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタ ジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキ シ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメ チルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ チルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チ タニウムジクロライド、ジメチルシリル(トリメチルシ リルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメ チルシリルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジメチルシリル(トリメチルシリルシクロペンタジ エニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-te rtーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ) チタニウ ムジクロライド、、ジメチルシリル(トリメチルシリル シクロペンタジエニル) (3,5-ジアミル-2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、

【0060】ジメチルシリル(インデニル)(2-フェ ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (イ ンデニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、ジメチルシリル(インデニル)(3,5 -ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、ジメチルシリル(インデニル)(3-tert-ブ チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5 -メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (インデニル) (3,5-ジーtert -ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、 ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-フェ ニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (インデニル) (3-tert-ブチルジメ チルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウム ジクロライド、ジメチルシリル(インデニル) (5-メ チルー3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3 -tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(インデニ ル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (イン 40 デニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニ ウムジクロライド、

【0061】 ジメチルシリル(フルオレニル)(2-7 エノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル)(3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-7チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-50

26

プチルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジーtertープチルー2-フェノキシ) チタニウムジ クロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メ チルー3-フェニルー2-フェノキシ) チタニウムジク ロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-te rt-プチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノ キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フル オレニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-10 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキ シー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ ルシリル (フルオレニル) (3-tert-プチル-5 ークロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロライ ド、、ジメチルシリル(フルオレニル)(3,5-ジア ミルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ チルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル)) (1-ナフトキシー2-イル) チタンジクロライドなど や、これらの化合物の(シクロペンタジエニル)を(ジ メチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペ ンタジエニル)、(エチルシクロペンタジエニル)、 (n-プロピルシクロペンタジエニル)、(イソプロピ ルシクロペンタジエニル)、(sec-ブチルシクロペ ンタジエニル)、(イソプチルシクロペンタジエニ ル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタ ジエニル)、(フェニルシクロペンタジエニル)、(メ チルインデニル)、または(フェニルインデニル)に変 更した化合物、(2-フェノキシ)を(3-フェニル2 -フェノキシ)、(3-トリメチルシリル-2-フェノ キシ)、または(3-tert-ブチルジメチルシリル 2-フェノキシ)に変更した化合物、ジメチルシリル をジエチルシリル、ジフェニルシリル、またはジメトキ シシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウ ム、またはハフニウムに変更した化合物、ジクロリドを ジプロミド、ジアイオダイド、ビス(ジメチルアミ ド)、ビス(ジエチルアミド)、ジ-n-プトキシド、 またはジイソプロポキシドに変更した化合物といった一 般式[I]における」が炭素原子以外の元素の周期律表 の第14族の原子である遷移金属錯体が挙げられる。

【0062】上記一般式 [I]で表される遷移金属錯体は、例えば下記の方法により合成することができる。即ち、まず、オルト位がハロゲン化されたアルコキシベンゼン化合物と、ハロゲン化された第14族原子で置換されたシクロペンタジエン化合物とを、有機アルカリ金属もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させることにより、シクロペンタジエン骨格を有する基とアルコキシベンゼン骨格を有する基とが第14族原子で連結された構造の化合物が得られる。ついで、該化合物を塩基で処理した後、遷移金属のハロゲン化物、炭化水素化物、炭化水素オキシ化合物等と反応させることにより、上記一

般式[I]で表される遷移金属錯体を合成することができる。

【0063】 「化合物 (B)] 本発明において用いるア ルミニウム化合物(B)としては、公知の有機アルミニ ウム化合物類であり、(B1) 一般式 ElaA 1 Z<sub>3-a</sub> で示される有機アルミニウム化合物、(B2)一般式  $\{-AI(E^2)-O-\}$  hで示される構造を有する環状 のアルミノキサン、及び (B3) 一般式 E<sup>3</sup> {-A1 (E<sup>3</sup>) - O - cA 1 E<sup>3</sup>2で示される構造を有する線状 のアルミノキサン(但し、 $E^1$ 、 $E^2$ および $E^3$ は、それ ぞれ炭化水素基であり、全ての $E^1$ 、全ての $E^2$ 及び全て のE<sup>3</sup>は同じであっても異なっていても良い。 Z は水素 原子またはハロゲン原子を表し、全ての2は同じであっ ても異なっていても良い。 aは0 < a≤3を満足する数 で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。) から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物である。  $E^{1}$ 、 $E^{2}$ または $E^{3}$ における炭化水素基としては、炭素 数1~8の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好 ましい。

【0064】一般式 ElaAlZ<sub>3-a</sub>で示される有機ア ルミニウム化合物(B1)の具体例としては、トリメチ ルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピ ルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘ キシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム;ジ メチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウム クロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイ ソプチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニ ウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライ ド:メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニ ウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライ ド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルア ルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジク ロライド:ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチ ルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウム ハイドライド、ジイソプチルアルミニウムハイドライ ド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキ ルアルミニウムハイドライド等を例示することができ る。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、よ り好ましくは、トリエチルアルミニウム、またはトリイ ソプチルアルミニウムである。

【0065】一般式  ${-A1(E^2)-O-}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン(B2)、一般式  $E^3$ { $-A1(E^3)-O-$ }\_cA1E $^3$ 2で示される構造を有する線状のアルミノキサン(B3)における、 $E^2$ 、 $E^3$ の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、イソプチル基、のアルキル基を例示することができる。  $B^3$ 0、 $B^3$ 0 、 $B^3$ 0  $B^3$ 0

28

0、cは1~40である。

【0066】上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤(ベンゼン、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法が例示できる。高温活性の点から、より好ましくは、(B1)一般式  $E^1aA \mid Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物である。

【0067】 [化合物 (C)] 本発明においてホウ素化合物 (C) としては、 (C1) 一般式  $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、 (C2) 一般式  $G^+$  ( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ ) -で表されるホウ素化合物、 (C3) 一般式 (L-H)  $^+$  ( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ ) -で表されるホウ素化合物のいずれかを用いることができる。

【0068】一般式 BQ $^1$ Q $^2$ Q $^3$ で表されるホウ素化 合物 (C1)において、Bは3価の原子価状態のホウ素 原子であり、Q $^1$ ~Q $^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっていても良い。Q $^1$ ~Q $^3$ は好ましくはハロゲン原子、 $^1$ ~20個の炭素原子を含む炭化水素基、 $^1$ ~20個の炭素原子を含む炭化水素基、 $^1$ ~20個の炭素原子を含むアンルンキシ基または $^1$ ~20個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましくはQ $^1$ ~Q $^3$ はハロゲン原子、 $^1$ 20~20個の炭素原子を含む炭化水素基、または $^1$ ~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、または $^1$ ~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

【0069】化合物(C1)の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(2,3,4-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

【0070】一般式  $G^+$  ( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ ) -で表されるホウ素化合物 (C2) において、 $G^+$ は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (C1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0071】一般式  $G^+$  ( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ ) -で表される化合物における無機のカチオンである $G^+$ の具体例としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである $G^+$ としては、トリフェニルメチルカチオンなど

が挙げられる。 $G^{\dagger}$ としてこのましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ )-としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2,3,4,5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2,3,4-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2,3,4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,5-ビュストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0072】これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'ージメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3,5ーピストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができ 20るが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

【0073】また、一般式(L-H)  $^+$ ( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ )  $^-$ で表されるホウ素化合物(C3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、(L-H)  $^+$ はプレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1\sim Q^4$ は上記のルイス酸(C1)における $Q^1\sim Q^3$ と同様である。

【0074】一般式(L-H)  $^+$ ( $BQ^1Q^2Q^3Q^4$ )  $^-$ で 表される化合物におけるプレンステッド酸である(L-H)  $^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, $N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、(<math>BQ^1Q^2Q^3Q^4$ )  $^-$ としては、前述と同様のものが挙げられる。

【0075】これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(nーブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニー 40ル)ボレート、トリ(nープチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,Nージメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,Nージスチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,Nー2、4、6ーペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,Nー2、4、6ーペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,Nー2、4、6ーペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ

30

ート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (メチルフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、もしくは、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

【0076】各触媒成分の使用量は通常、化合物(B) /遷移金属錯体のモル比が0.1~10000で、好ま しくは5~2000、化合物(C)/遷移金属錯体のモ ル比が0.01~100で、好ましくは0.5~10の 範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。各 触媒成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場 合の濃度は、重合反応器に各触媒成分を供給する装置の 性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、遷 移金属錯体が、通常 0.01~500 μmol/g、好 ましくは $0.05\sim100\mu$ mol/g、より好ましく は0.05~50μmol/g、化合物(B)が、A1 原子換算で、通常 0. 01~10000μmol/g、 好ましくは $0.1\sim5000\mu$ mol/g、より好まし くは、 $0.1\sim2000\mu$ mol/g、化合物(C) は、通常 $0.01\sim500\mu$ mol/g、好ましくは 0. 05~200μmol/g、より好ましくは0. 0 5~100μmol/gの範囲にあるように各成分を用 いることが望ましい。

【0077】本発明で用いられる触媒は、遷移金属錯体、化合物(B)、(C)及び/または $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 等の無機担体、エチレン、スチレン等のオレフィン重合体等の有機ポリマー担体を含む粒子状担体を組み合わせて用いてもよい。

【0078】本発明のエチレン系重合体の重合方法は特 に限定されるものではなく、例えば液相重合法、高圧イ オン重合法および気相重合法が挙げられる。重合形式と してはバッチ式あるいは連続式のいずれでも可能であ り、連続式で行う方が好ましい。反応器は通常、撹拌式 **槽型反応器あるいは管型反応器が使用できる。重合は単** 一反応域でも行なわれるが、1つの反応器を複数の反応 帯域に区切って行なうかあるいは複数個の反応器を直列 または並列に連絡して行うこともできる。複数個の反応 器を使用する場合には槽型-槽型あるいは槽型-管型の いずれの組合せでもよい。複数反応帯域あるいは複数反 応器で重合させる方法では、各反応帯域ごとに温度、圧 力、ガス組成を変えることにより、特性の異なったポリ マーを生産することも可能である。また、本発明は共重 合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添 加することもできる。

【0079】液相重合法で重合する場合、使用される溶媒は、例えばプタン、ヘキサン、ヘプタンなどの飽和炭化水素系溶媒;トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が挙げられ、重合温度は通常 $10\sim120$ での範囲、エチレン圧力は通常 $1\sim50$  k g/c m²の範囲である。高圧イオン重合法で重合する場合、重合圧力は通常 $250\sim500$  k g/c m²の範囲、重合温度は通常 $130\sim350$  の範囲であり、分子量の点から無溶媒状態で行うことが好ましい。気相重合法で重合する場合、重合温度は通常 $50\sim100$  の範囲、エチレン 10 圧力は通常 $10\sim50$  k g/c m²の範囲である。

【0080】さらに、本発明のエチレン系共重合体は、 上記のような優れた特性を有するためにフィルムまたは シート、成形品に好適である。特に、円形ダイから溶融 させた本発明のエチレン系共重合体を押出し、筒状に膨 らませたフィルムを巻き取るインフレーションフィルム 成形加工や、直線状ダイから溶融させた本発明のエチレ ン系共重合体を押出しフィルムを巻き取るTダイフィル ム成形加工などによって得られる成形フィルムおよびカ レンダー成形加工などにより得られる成形シートは、透 20 明性と機械的性質に優れるため包装材料、シート材料等 として極めて好適である。また、他の素材との2層以上 の多層フィルム及びシートの形態には、例えば共押出 法、ドライラミネーション法、サンドイッチラミネーシ ョン法、押出ラミネーション法等公知の各種貼り合わせ 方法により製造できる。他の素材としては、例えば紙、 板紙、アルミニウム薄膜、セロハン、ナイロン、PE T、PP、ポリ塩化ビニリデン、EVOH、各種接着性 樹脂等公知の素材を用いることができる。ブロー成形加 工や射出成形加工により得られる成形品も、透明性と機 械的性質に優れるため容器材料等として極めて好適であ る。本発明のフィルムまたはシート、及び成形品は、酸 化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止 剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等公知の添加剤を 含有することができる。また、ラジカル重合法低密度ポ リエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチ レン、エチレンーαーオレフィン共重合エラストマー、 ポリプロピレン等の公知の高分子物質が配合されていて もよい。本発明のフィルムまたはシートは、コロナ放電 処理、プラズマ処理、オゾン処理、紫外線照射、電子線 40 照射等の公知の後処理を施すことができる。

### [0081]

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたエチレン系共重合体が提供できる。また、本発明は、上記の優れたエチレン系共重合体を効率よく製造する方法が提供できる。さらに、本発明は、上記の優れたエチレン系共重合体からなるフィルムまたはシート、成形品が提供できる。

[0082]

32

・\*【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本 発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。 【0083】分析および評価方法等は下記のとおりに実 施した。

 $m=0.241 \times log (I_0/I) \times 1/d$  (式中、 $I: \ell-\rho$ 透過率 (%)、 $I_0: \ell-\lambda$  でのでは、 $I_0: \ell-\lambda$  では、 $I_0: \ell$ 

3.8)

K'=0.925×log(I<sub>0</sub>/I)×1/d

4-メチル-1-ペンテンのモル含有量は、厚み0.1

mm程度のプレスシートのFT-IP測定における13

 $b = 0.757 \times (K'_{1369} - 0.95 \times K'_{1303} +$ 

mm程度のプレスシートのFT-IR測定における1383、1303 c m<sup>-1</sup>の吸収ピークから、下式を用いて算出した。

m=200×b/(1000-4×b) b=0.415×(K'<sub>1383</sub>-0.95×K'<sub>1303</sub>+3.8)

 $K' = 0.925 \times log (l_0/l) \times 1/d$ 【0084】(2) テンサイル衝撃強度(TI) ASTM D1822-68に基づいて測定され、n=5点で測定した値の内の上下2点を省いた中間の残り3 点の平均値を示した。テンサイル衝撃強度(TI)は、 メルトインデックス(MI)に代表される分子量と、ス ウェリング比(SR)、融解熱量(H)や融点(Tm) に代表される結晶化度により変化するため、以下のよう に優劣を評価できる。エチレン系共重合体の(MI)が 0. 5~25g/10分の範囲でスウェリング比(S R) が1. 2未満、融解熱量(H) が90~165J/ gの範囲にある場合、テンサイル衝撃強度TI(kg・  $cm/cm^2$ ) は、下式(6)を満たす。従って、下式 (6) を満足する場合は、テンサイル衝撃強度が優れて いることを示す。ここでいう融解熱量(H)(J/g) は融点(Tm)測定時の昇温時の吸収熱量をいい、詳細 には、融解曲線の42℃上の点からひいた、完全融解温 度以上の融解ベースラインまでの接線と、融解曲線とに

囲まれた面積をいう。

また、エチレン系共重合体の (MI) が  $0.5 \sim 25 g$  / 10 分の範囲でスウェリング比 (SR) が 1.2 以上、融点 (Tm) の測定時に観測される融解熱量 (H) が  $90 \sim 165$  J/gの範囲にある場合、テンサイル衝撃強度 (TI)  $(kg \cdot cm/cm^2)$  は、下式 (7) \*

TI>-79×Tm-1250×log (MI) +10600 式(7)

【0085】(3)ヘイズ

150℃熱プレス機にて5分間予熱後、5分間プレスし、35℃の冷却プレス機にて冷却して得られた厚さ0.3mmのプレスシートについて、ASTM-D-1003に基づき全ヘイズを測定した。ヘイズは、メルトインデックス (MI) に代表される分子量と、融解熱量(H)や融点 (Tm) に代表される結晶化度により変化するため、同等の (MI)、 (H) を有するサンプルについて比較することにより優劣を評価できる。

### (4) ガラス転移温度 (Tg)

エチレン系共重合体のガラス転移温度(Tg)は、下記の条件で得られた損失弾性率の温度依存曲線におけるピーク温度を測定した。同じTmあるいはビニル化合物Aのモル含量に対してTgが高いことは、特異な粘弾性特 20性を有することを意味する。

- ・装置:セイコー電子工業(株)製 DMS200
- ・試料サイズ:厚さ0.3mm×幅3.0mm
- ・チャック間距離:20mm
- ・周波数:5Hz
- ・振幅:10μm
- ・昇温速度:-150℃~150℃まで2℃/分

#### 【0086】実施例1

内容積5リットル撹拌機付きオートクレーブを真空にし た後、水素を108mL、溶媒としてヘキサンを2リッ トル、付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサン を52mLを仕込み、反応器を80℃まで昇温した。続 いて、エチレンを $12 \text{ kg/cm}^2$ に調節しながらフィ ードし、系内が安定した後、トリイソプチルアルミニウ ム1.5mmol、特開平9-87313号公報の実施 例64に記載されている方法に従って合成したジメチル シリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-t ertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ)チタニ ウムジクロライド1. 5μmol、ジメチルアニリニウ ムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート4. 5μmolを続けて投入して重合を開始した。5分後エ タノールを10mL投入することにより重合を停止し た。重合反応液を大量のエタノールに投入して析出した 白色固体を濾過し、一晩真空乾燥することによって、ビ ニルシクロヘキサン含有量mが2.6モル%、融点Tm が111.8℃、MIが2.6g/10分、SRが1. 09、Mw/Mnが1.8であるエチレンービニルシク ロヘキサン共重合体が61gが得られた。得られたエチ レン系共重合体のシート全ヘイズは20%、ガラス転移 温度は-9.6℃であった。結果を表1に示す。

34

\*を満たす。従って、下式(7)を満足する場合は、テンサイル衝撃強度が優れていることを示す。さらに、該エチレン系共重合体の場合、スウェリング比(SR)が1.2以上であることにより、該エチレン系共重合体が成形加工性にも優れていることを示している。

#### 【0087】実施例2

ビニルシクロヘキサンの仕込み量を76mL、水素仕込み量を0mL、重合時間を6分間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量mが4.0モル%、Tmが104.8℃、MIが5.3g/10分、SRが1.07、MW/Mnが1.8のエチレンービニルシクロヘキサン共重合体が69g得られた。得られたエチレン系共重合体のガラス転移温度は-13.9℃であった。結果を表1に示す。

#### 【0088】実施例3

付加重合性モノマーとしてビニルシクロへキサンを  $5.2\,\mathrm{mL}$ 、 $1-\mathrm{nh}$  センを  $12.6\,\mathrm{mL}$  仕込み、水素仕込み量を  $160\,\mathrm{mmHg}$ 、重合時間を 7 分間に変更した以外は、実施例 1 と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量が  $0.5\,\mathrm{mm}$  モン含有量が  $2.1\,\mathrm{mm}$  モル%、 $1-\mathrm{nh}$  セン含有量が  $2.1\,\mathrm{mm}$  モル%、 $1.5\,\mathrm{mm}$  ボ  $1.4\,\mathrm{sg}$   $10\,\mathrm{dh}$  、  $10\,\mathrm{mm}$  、  $10\,\mathrm{mm}$   $1.8\,\mathrm{mm}$   $10\,\mathrm{mm}$   $1.8\,\mathrm{mm}$   $1.8\,\mathrm{mm}$ 

付加重合性モノマーとして1-へキセン仕込み量を17 mL、水素仕込み量を260 mmHg、重合時間を8分 間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、1-へキセン含有量が2.5 モル%、1.07、MW/Mnが1.80エチレン-1-へキセン共重合体が87g得られた。得られたエチレン系共重合体のシート全へイズは30%、ガラス転移温度は-19.4℃であった。結果を表2に示す。

#### 【0090】比較例2

## 【0091】比較例3

付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンの代わ 0 りに、3,3 - ジメチル-1 - プテン(置換基Rの立体

パラメータEs:-2.78)を49mL仕込み、水素 仕込み量を210mHg、重合時間を23分間に変更 した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合は 進行し4.6gの重合体が得られたが、FT-IR測定 からは側鎖メチル分岐に基づく吸収がほとんど認められ ないことから、エチレン単独重合体のみが得られたこと が明らかとなった。

#### 【0092】比較例4

内容積0.4リットル撹拌機付きオートクレープを真空 にした後、溶媒としてトルエンを175ミリリットル、 付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンを25 mLを仕込み、反応器を50℃まで昇温した。続いて、 エチレンを $3 \text{ kg/cm}^2$ に調節しながらフィードし、 系内が安定した後、東ソー・アクゾ社製 PMAO1.0 mmol、文献 J. Organometal. Che m. 303, 213-220 (1986) に従って合成 したビス(tert-ブチルーシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド 0. 5 μm ο 1 を続けて投入 して重合を開始した。30分後エタノールを10mL投 入することにより重合を停止した。重合反応液を大量の 20 エタノールに投入して析出した白色固体を濾過し、一晩 真空乾燥することによって、ビニルシクロヘキサン含有 量mが1.5モル%、Tmが118.0℃、MIが22 g/10分、SRが1.06のエチレン-ビニルシクロ ヘキサン共重合体が3g得られた。結果を表2に示す。

## 【0093】比較例5

ビニルシクロへキサンの仕込み量を12mLに変更した 以外は実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、 ビニルシクロへキサン含有量mが0.4モル%、Tmが 124.0℃、MIが1.4g/10分、SRが1.0 30 9、Mw/Mnが1.8のエチレンービニルシクロへキ サン共重合体が63g得られた。結果を表2に示す。 36

#### 【0094】実施例4

ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの代わりに、特開平9-8 7313号公報の実施例1に記載されている方法に従って合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド5 $\mu$ molを使用した他、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート14 $\mu$ molに、水素を0mLに、反応温度を60℃に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量mが3.0モル%、Tmが110.6℃、MIが6.2g/10分、SRが1.29、Mw/Mnが2.0のエチレンービニルシクロヘキサン共重合体が58g得られた。結果を表3に示す。

#### 【0095】比較例6

#### [0097]

【表1】

(20)

		r	
	実施例1	実施例2	実施例3
触媒成分、樹脂グレード	錯体!	錯体1	錯体!
ピニル化合物(A)	ピールシクロヘキサン	ヒールシクロヘキサン	ピ=ルシクロヘキサン
Es/B1	-2. 03/1. 91	-2. 03/1. 91	-2. 03/1. 91
含有量 刊%	2. 6	4. 0	0. 5
A 以外の付加重合性モノマー	-	-	1-4キセン
含有量 <del>E</del> II%		_	2. 1
上記以外のモバー	-	-	-
Es/B1			-
含有量 刊%	-	-	-
Mra/Min	1. 8	1.8	1.8
融点 Tm ℃	111.8	104. 8	111. 5
融解熱量 H J/g	114	: 96	118
MI g/10分	2. 6	5. 3	1. 45
SR	1.09	1. 07	1. 10
テンサイルインハ゜クトTI kg·cm/cm²	2530	2820	2580
式(6)右辺の値	2186	2432	2307

錯体 I: (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3ジ \*式(6)右辺:-30×H-950×logMI+60 メチルシリルーtert-プチルー5-メチルー2-フ . 00

ェノキシ) チタニウムジクロライド

[0098]

【表2】

錯体II: ビス(tert‐ブチル‐シクロペンタジエニ

37

ル)ジルコニウムジクロライド

	比較例1	比較例 2	比較例4	比較例5
触媒成分、樹脂グレード	錯体Ⅰ	錯体Ⅰ	錯体11	錯体Ⅰ
ピニル化合物(A)	_	-	ヒ ニルシクロヘキサン	と。こルシクロヘキサン
Es/B1			-2, 03/1, 91	-2. 03/1. 91
含有量 刊%	-	_	1.5	0. 4
A 以外の付加重合性モノマー	1ーヘキセン	_	-	-
含有量 <del>E</del> JP%	2.5		-	-
上記以外のモノマー	_	4ーメチルヘ゜ンテン	_	-
Es/B1	_	-2. 17/1. 52	-	_
含有量 ₹ル%	-	1.6	-	_
May/Min	1.8	1. 7	2.0	1.8
融点 Tm ℃	111.8	113. 2	118.0	124. 0
融解熱量 H J/g	117	121	135	160
MI g/10分	2. 7	2. 1	22	1.4
SR	1. 07	1.08	1. 06	1.09
テンサイルインハ・クトTI kg·cm/cm²	2010	1890	60	1000
式(6)右辺の値	2080	2084	675	1061

錯体 I: ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジ 50 エニル) (3-tert-プチル-5-メチル-2-フ

(21)

10600

39

ェノキシ) チタニウムジクロライド

錯体II: ビス(tert-プチルーシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

式 (6) 右辺: -30×H-950×logMI+60

00 [0099]

【表3】

	実施例4	比較例6	
触媒成分、樹脂グレード	錯体 111	錯体 111	
ピニル化合物(A)	と「ニルシクロヘキサン		
Es/B1	-2. 03/1. 91	-	
含有量 EN%	3. 0		
A 以外の付加重合性モノマー		1-ヘキセン	
含有量 ₹A%	-	3.0	
bhs/Mn	2.0	1.8	
融点 Tm ℃	110. 6	108. 1	
MI g/10分	6. 2	1.3	
SR	1. 29	1, 31	
テンサイルインハ゜クトTI kg·cm/cm²	1300	1830	
式(7)右辺の値	872	1918	

錯体III: Tソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-プチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 式 (7) 右辺:  $-79 \times Tm-1250 \times logMI+$ 

40

フロントページの続き

(51) Int. C1. 7

識別記号

C 0 8 F 232:08)

FΙ

テ-マコード(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA15X AA20X AA21X AA39X AA84X AA88X AH04 BC01

4J002 BB041 BB161 BB171 BB191

BK001 BL011 BL021 FD156

4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A

AC09A AC19A AC27A BA02B

BB01B BC12B BC15B BC16B

BC17B BC18B BC25B BC26B

EB02 EB04 EB05 EB07 EB08

EB09 EB10 EB12 EB13 EB14

EB18 EC02 EC04 FA01 FA02

FA04 FA06 FA07 GA05 GA06 GA19

4J100 AA01P AA02P AA04R AA07R

AA15P AA15R AA16R AA17R

AA19R AA20Q AA21R AR11R

ASO1R ASO2R ASO3R CAO4

CA05 DA47 DA49 DA62 FA08

FA10